

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034834

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl.

C08G 59/62  
C08G 59/68  
C08L 63/00

(21)Application number : 06-146117

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1994

(72)Inventor : HONDA HIROMI  
TAKEDA TOSHIRO  
MIYAKE SUMIYA

(30)Priority

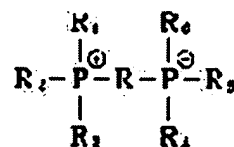
Priority number : 06102522    Priority date : 17.05.1994    Priority country : JP

## (54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition used for electronic and electrical components and having excellent curability and good ordinary temperature storage stability by mixing an epoxy resin with a phenolic resin, phosphonium ions and an inorganic filler in a specified ratio.

CONSTITUTION: This composition is one comprising a phenolic resin (A) having at least two epoxy groups in the molecule, a product (C), as a cure accelerator, of ionic bonding between a phosphonium ion represented by the formula to an organic anion capable of forming an ion pair and an inorganic filler (D), wherein the equivalent ratio of the epoxy groups of (A) to the phenolic hydroxyl groups of (B) is 0.5-2, the amount of the product (C) is 0.4-20 pts.wt. per 100 pts.wt. total of components A and B, and the amount of component D is 40-2400 pts.wt. per 100 pts.wt. total of components A and B. In the



AN 1996:248317 CAPLUS  
 DN 124:318805  
 ED Entered STN: 27 Apr 1996  
 TI Polymer compositions with good curability and storage stability for electric and electronic parts  
 IN Honda, Hiromi; Takeda, Toshiro; Myake, Sumya  
 PA Sumitomo Bakelite Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF

DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G059-62  
 ICS C08G059-68; C08L063-00  
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08034834	A2	19960206	JP 1994-146117	19940628
	JP 3176800	B2	20010618		
PRAI	JP 1994-146117	A	19940628		
	JP 1994-102522		19940517		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 08034834	ICM	C08G059-62
	ICS	C08G059-68; C08L063-00
	IPCI	C08G0059-62 [ICM,6]; C08G0059-68 [ICS,6]; C08L0063-00 [ICS,6]

OS MARPAT 124:318805

AB Title compns. comprise (A) **epoxy resins** having  $\geq 2$  **epoxy** groups, (B) **phenolic resins** having  $\geq 2$  **phenolic OH** groups (with epoxy/OH equiv ratio 0.5-2), (C) 0.4-20 **parts (salts)** obtained by ionic bonding of ion-pair-formable organic anions and **R1R2R3P+RP+R4R5R6** (R1-6 = monovalent aromatic organic group, monovalent aliphatic

residue; R = divalent aromatic group, divalent aliphatic residue) as curing accelerators, and (D) 40-2400 parts inorg. fillers. **Thus**, a composition containing

EOCN 1025-65 (**epoxy resin**; epoxy equiv 210)  
 67, PR 51470 (phenolic resin; OH equiv 104) 33, 1,2-  
bis(triphenylphosphonium)ethane dibenzoate 2.3, fused silica 300, and  
 carnauba wax 2 parts showed good curability and storage stability.

ST **epoxy resin** blend curability; storage stability  
**epoxy resin** blend; phenolic resin crosslinking agent;  
 phosphonium salt crosslinking catalyst; inorg filler **epoxy resin** blend

IT Phenolic **resins**, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (curing agents; **epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

IT Electric apparatus  
 (**epoxy resin** blends with good curability and storage stability for)

IT **Epoxy resins**, properties  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (**epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

IT Crosslinking catalysts  
 (phosphonium salts; **epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

IT Electric apparatus  
 (parts, **epoxy resin** blends with good curability and

*benzotriazole salts*

(IT)

storage stability for)  
176310-31-9 ✓ 176310-33-1 ✓ 176310-35-3 ✓ (triazine salt)  
176310-36-4 (*benzotriazole salt*)

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(curing accelerator; **epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

IT 9003-35-4, PR 51470 172345-21-0, PR 51714

RL: MOA (Modifier or additive use); POF (Polymer in formulation); USES (Uses)

(curing agent; **epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

IT 89118-70-7, YX-4000H 116243-08-4, EOCN 1025-65

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(**epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

IT 60676-86-0, Fused silica

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(filler; **epoxy resin** blends with good curability and storage stability for elec. and electronic parts)

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is excellent in hardenability, and relates to an electron with the sufficient shelf life in ordinary temperature, and the resin constituent for electrical parts.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, generally the epoxy resin constituent is used from the property or the point of the balance of cost as charges of closure material, such as semiconductor devices, such as IC and LSI, and an electrical part.

[0003] Although, as for the hardening accelerator used conventionally, 2-methylimidazole, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene (it omits Following DBU), triphenyl phosphine, etc. are mentioned in such an epoxy resin sealing agent When the epoxy resin sealing agent using these hardening accelerators had the bad shelf life in ordinary temperature, therefore it saved it in ordinary temperature, it flowed, from a sexual fall, at the time of shaping, non-filling [ poor ] occurred, or the golden wire of IC chip disconnected it, and there was a trouble of defective continuity occurring.

[0004] For this reason, the present condition is that current needs to carry out refrigeration preservation of the epoxy resin sealing agent, and great cost has started refrigeration preservation and refrigeration transportation.

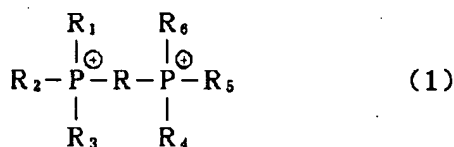
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place made into the purpose of this invention is to excel in hardenability and offer an electron with the sufficient shelf life in ordinary temperature, and the resin constituent for electrical parts.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is the epoxy resin which has two or more epoxy groups in (A)1 intramolecular, the phenol resin which has two or more phenolic hydroxyl groups in (B)1 intramolecular, and phosphonium ion [0007] shown by the (C) general formula (1).

[Formula 1]



[0008] (It only abbreviates to phosphonium ion below.) Moreover, R1, R2, R3, R4, R5, and R6 in a formula express the substituent chosen from the group which consists of the organic radical and the univalent aliphatic series residue which contain a univalent ring respectively. the substituent chosen from the group which consists of the organic radical and the divalent aliphatic series residue in which you may differ even if respectively the same, and R in a formula contains a divalent ring -- expressing -- An ionic bond object with the organic anion (a) which can form an ion pair (it only abbreviates to an ionic bond object below), And the (D) inorganic bulking agent is contained and the equivalent ratio of

the epoxy group of an epoxy resin (A) and the phenolic hydroxyl group of phenol resin (B) is two or less [ 0.5 or more ]. The weight ratio of an ionic bond object (C) is the resin constituent with which it is below 20 weight sections more than the 0.4 weight sections, and the weight ratio of an inorganic bulking agent (D) is characterized by being below the 2400 weight sections more than 40 weight sections to the (A)+(B) 100 weight section to the (A)+(B) 100 weight section.

[0009] Although orthochromatic cresol novolak epoxy, phenol novolak epoxy, bisphenol A mold epoxy, biphenyl mold epoxy, etc. are mentioned as an example of the above-mentioned epoxy resin (A) here, it is not limited to especially these. Furthermore, a phenol novolak, a cresol novolak, etc. can be illustrated as phenol resin (B). equivalent ratio [ on this (A) and (B) and as opposed to the phenolic hydroxyl group of an epoxy group ] -- two or less [ 0.5 or more ] -- desirable -- this -- if out of range, problems, such as a fall of glass transition temperature and a fall of hardenability, occur.

[0010] As for the ionic bond object (C) of the phosphonium ion and the organic anion (a) which are a hardening accelerator, two phosphonium ion and organic anions (a) in 1 molecule should just form at least one ion pair respectively. moreover, as an example of the substituents R1, R2, R3, R4, R5, and R6 of the phosphonium ion shown by the general formula (1) Although alkyl groups, such as an organic radical containing rings, such as phenyl, tolyl, ethyl phenyl, methoxyphenyl, naphthyl, and benzyl, and ethyl, butyl, can be illustrated The direction constituted by the organic radical in which it is the organic radical in which at least one or more of R1, R2, and R3 pieces contain a univalent ring in respect of hardenability, and at least one or more of R4, R5, and R6 pieces contain a univalent ring is excellent, and it is more desirable. Moreover, even if substituents R1, R2, R3, R4, R5, and R6 are the same respectively, they may differ, and they are not limited [ location / of a further specific substituent ] at all.

[0011] As a concrete example of an organic anion (a), aliphatic carboxylic acid, such as an acetic acid and trifluoroacetic acid, A benzoic acid, what has a functional group in the nucleus of a benzoic acid and a phthalic acid, trimellitic acid, Polyfunctional aromatic carboxylic acid, such as pyromellitic acid, 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid, The giant-molecules[ various ]-ized carboxylic-acid anion, isocyanuric acid, such as polyacrylic acid, 1, 2, and 3-benzotriazol anion etc. can be illustrated and aromatic carboxylic acid, isocyanuric acid and 1 and 2, and 3-benzotriazol anion are more desirable in respect of the hardenability of a resin constituent, or an electrical property especially.

[0012] Furthermore, below 20 weight sections of the addition of this hardening accelerator (C) are desirable more than the 0.4 weight sections to the AUW 100 weight section of an epoxy resin (A) and phenol resin (B). If fewer than the 0.4 weight section, the fall of hardenability will be produced, if [ than 20 weight sections ] more, hardening will be too quick and the problem non-filling [ poor ] will arise at the time of shaping.

[0013] The inorganic bulking agent (D) used for this invention is not limited to especially these, although an alumina, fused silica, a crystal silica, clay, talc, etc. are illustrated. When below the 2400 weight sections are desirable, there was more than 40 weight sections than 40 weight sections and it is made a molding material to the AUW 100 weight section of a resinous principle (A) and (B), problems, such as causing a strong fall, arise, if there are more additions of this inorganic bulking agent (D) than the 2400 weight sections, a fluidity will fall and the problem non-filling [ poor ] will produce them at the time of shaping. [ less ]

[0014] Unless it is accompanied by the fall of a property besides the resinous principle (A) used by this invention, (B), a hardening accelerator (C), and an inorganic bulking agent (D), it cannot be overemphasized that various additives, such as a release agent, a coloring agent, an antioxidant, and a coupling agent, can be blended.

[0015]

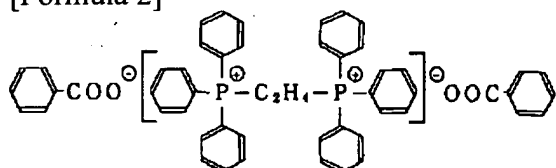
[Function] Although, as for the phosphonium ion used for this invention, and the ionic bond object (C) with an organic anion (a), two phosphonium ion and organic anions (a) form at least one ion pair respectively into 1 molecule In ordinary temperature, as for this hardening accelerator (C), phosphonium ion and an ionic bond object with an organic anion (a) exist in stability. The catalysis of phosphonium ion is controlled, this ionic bond object dissociates at the time of shaping exposed to an elevated

temperature you to be Sumiya, phosphonium ion is activated, and it has the operation which promotes hardening. To the AUW 100 weight section of an epoxy resin (A) and phenol resin (B), if below 20 weight sections of this hardening accelerator (C) are desirable and there is more than the 0.4 weight sections than the 0.4 weight sections, it will produce the fall of hardenability, if [ than 20 weight sections ] more, its hardening will be too quick and the problem non-filling [ poor ] will produce it by fluid fall at the time of shaping. [ less ]

[0016]

[Example] The catalyst, [0017] which were hereafter used in the example and the example of a comparison although the example explained this invention still more concretely

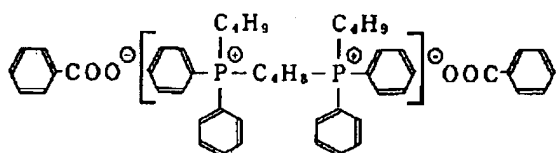
[Formula 2]



1, 2-ビス(トリフェニルホスホニウム)エタン-安息香酸塩  
(以下、TPPE-BAと略す)

[0018]

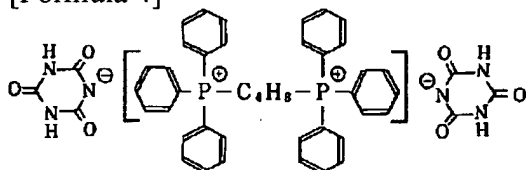
[Formula 3]



1, 2-ビス(ブチルジフェニルホスホニウム)ブタン-安息香酸塩  
(以下、BDPB-BAと略す)

[0019]

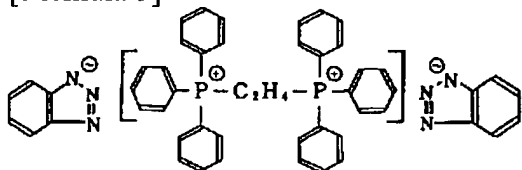
[Formula 4]



1, 2-ビス(トリフェニルホスホニウム)ブタン-イソシアヌル酸塩  
(以下、TPPB-ICAと略す)

[0020]

[Formula 5]



1, 2-ビス(トリフェニルホスホニウム)エタン-ベンゾトリアゾール塩  
(以下、TPPE-BZと略す)

It created according to \*\*\*\*\*.

[0021] (Example 1) At 65 degrees C, softening temperature blended the orthochromatic cresol novolak epoxy (EOCN[ by Nippon Kayaku Co., Ltd. ]- 1025 -65) 67 section (all the weight sections are abbreviated to the section below) of weight per epoxy equivalent 210 at 105 degrees C, softening temperature blended the TPPE-BA2.3 section, the fused silica 300 section, and the carnauba wax 2

section as the phenol novolak (PRmade from Sumitomo DEYUREZU- 51470) 33 section of a hydroxyl equivalent 104, and a hardening accelerator, 90 degrees C was kneaded for 8 minutes with the hot calender roll, and the molding material was obtained. The torque [ in / in the 175-degree C spiral flow by transfer molding of this molding material / 76cm and 175 degree-C curelast meter ] of 90 seconds of back was 71 kgf-cm. In addition, spiral flow is a fluid parameter, the one where a value is larger flows and its sex is good. Moreover, the torque in a curelast meter is the parameter of hardenability, and is [ the one where a value is larger ] good. [ of hardenability ]

[0022] Next, the spiral flow after preservation was measured for 25 degrees C of this ingredient, and six months. Consequently, spiral flow was 72cm and the flow survival rate (an after [ the preservation during 25 degree-C six months ] flow / initial flow x 100 (%)) was 95%.

[0023] (Example 2) Hardening-accelerator TPPE-BA of an example 1 It changes to the 2.3 sections and is BDPB-BA to a hardening accelerator. It ingredient-ized by the same actuation as an example 1 except [ all ] carrying out 2.4 section use. The torque of 68cm and 90 seconds after of the spiral flow of this ingredient was 70 kgf-cm. Moreover, the spiral flow after preservation was 63cm for 25-degree-C six months, and the flow survival rate was 93%.

[0024] (Example 3) Hardening-accelerator TPPE-BA of an example 1 It changes to the 2.3 sections and is TPPB-ICA to a hardening accelerator. It ingredient-ized by the same actuation as an example 1 except [ all ] carrying out 2.4 section use. The torque of 70cm and 90 seconds after of the spiral flow of this ingredient was 72 kgf-cm. Moreover, the spiral flow after preservation was 69cm for 25-degree-C six months, and the flow survival rate was 98%.

[0025] (Example 4) Hardening-accelerator TPPE-BA of an example 1 It changes to the 2.3 sections and is TPPE-BZ to a hardening accelerator. It ingredient-ized by the same actuation as an example 1 except [ all ] carrying out 2.1 section use. The torque of 75cm and 90 seconds after of the spiral flow of this ingredient was 75 kgf-cm. Moreover, the spiral flow after preservation was 72cm for 25-degree-C six months, and the flow survival rate was 96%.

[0026] (Example 5) The biphenyl mold epoxy (YXmade from oil-ized Shell Epoxy- 4000 H) 67 section and softening temperature are TPPE-BA at 95 degrees C as the phenol novolak (PRmade from Sumitomo DEYUREZU- 51714) 33 section of a hydroxyl equivalent 103, and a hardening accelerator. It ingredient-ized by the same actuation as an example 1 except using the 4.6 sections and the fused silica 2300 section. The torque of 50cm and 90 seconds after of the spiral flow of this ingredient was 58 kgf-cm. Moreover, the spiral flow after preservation was 45cm for 25-degree-C six months, and the flow survival rate was 90%.

[0027] (Example 1 of a comparison) Hardening-accelerator TPPE-BA of an example 1 It changed to the 2.3 sections and ingredient-ized by the same actuation as an example 1 except [ all ] using the triphenyl phosphine (it omitting Following TPP) 0.8 section for a hardening accelerator. The torque of 70cm and 90 seconds after of the spiral flow of this ingredient was 74 kgf-cm. Moreover, the spiral flow after preservation was 48cm for 25-degree-C six months, and the flow survival rate was 69%.

[0028] (Example 2 of a comparison) The phenol novolak 33 section of an example 1, hardening-accelerator TPPE-BA It changed to the 2.3 sections and ingredient-ized by the same actuation as an example 1 except [ all ] carrying out DBU30% content phenol novolak 2.7 section (San Apro SA841) use at the phenol novolak 31.1 section and a hardening accelerator. The torque of 73cm and 90 seconds after of the spiral flow of this ingredient was 70 kgf-cm. Moreover, the spiral flow after preservation was 49cm for 25-degree-C six months, and the flow survival rate was 67%.

[0029] (Example 3 of a comparison) the orthochromatic cresol novolak epoxy 67 section of an example 1, and the phenol novolak 33 section -- changing -- orthochromatic cresol novolak epoxy -- it ingredient-ized by the same actuation as an example 1 the 30 section except [ all ] carrying out phenol novolak 70 section use. Although it was going to measure the spiral flow of this ingredient, hardening was poor and measurement was impossible.

[0030] (Example 4 of a comparison) Hardening-accelerator TPPE-BA of an example 1 Except [ all ] changing to the 2.3 sections and using the 30 section of TPPE-BA for a hardening accelerator, although ingredient-ized by the same actuation as an example 1, hardening was too quick and shaping was

impossible.

[0031] (Example 5 of a comparison) Except [ all ] changing to the fused silica 300 section of an example 1, and using the 2500 sections of fused silica, although ingredient-ized by the same actuation as an example 1, there was almost no fluidity and shaping was impossible.

[0032] The result of examples 1-5 and the examples 1-5 of a comparison is collectively shown in Table 1.

[0033]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
硬化促進剤種	TPPE-BA	BDPB-BA	TPPB-ICA	TPPE-BZ	TPPE-BA	T P P	DBU(註1)	TPPE-BA	TPPE-BA	TPPE-BA
硬化促進剤添加量 (部)	2.3	2.4	2.4	2.1	4.6	0.8	2.7	2.8	30	2.3
クレゾールノボラックエポキシ (部)	67	67	67	67	-	67	67	30	67	67
ビフェニル型エポキシ (部)	-	-	-	-	67	-	-	-	-	-
フェノールノボラック(PR-51470) (部)	33	33	33	33	-	33	31.1	70	33	33
フェノールノボラック(PR-51714) (部)	-	-	-	-	33	-	-	-	-	-
溶融シリカ (部)	300	300	300	300	2300	300	300	300	300	2500
スパイラルフロー (cm)	76	68	70	75	50	70	73	測定不能	測定不能	測定不能
175℃キャストノボラック樹脂の流動性 (kgf-cm)	71	70	72	75	58	74	70			
25℃6ヶ月後スパイラルフロー (cm)	72	63	69	72	45	48	49			
フロー残存率 (%)	95	93	98	96	90	69	67			

(注1) DBU30%含有フェノールノボラック (サンアプロ (株) 製SA841)

[0034]

[Effect of the Invention] The resin constituent by this invention is excellent in hardenability, and the shelf life in ordinary temperature is very good, and if the resin constituent by this invention is used as an electron and a charge of electrical-part material, the merit to industry -- refrigeration preservation and refrigeration transportation become unnecessary -- is large.

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

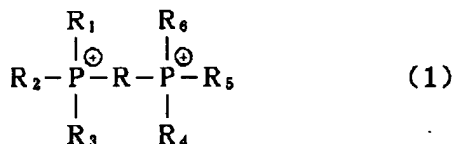
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Phosphonium ion shown by the general formula (1) as the phenol resin and the (C) hardening accelerator which have two or more phenolic hydroxyl groups in the epoxy resin and (B) 1 intramolecular which have two or more epoxy groups in 1 intramolecular [\*\* 1]



(It only abbreviates to phosphonium ion below.) Moreover, R1, R2, R3, R4, R5, and R6 in a formula express the substituent chosen from the group which consists of the organic radical and the univalent aliphatic series residue which contain a univalent ring respectively. the substituent chosen from the group which consists of the organic radical and the divalent aliphatic series residue in which you may differ even if respectively the same, and R in a formula contains a divalent ring -- expressing -- An ionic bond object with the organic anion (a) which can form an ion pair (it only abbreviates to an ionic bond object below), And the (D) inorganic bulking agent is contained and the equivalent ratio of the epoxy group of an epoxy resin (A) and the phenolic hydroxyl group of phenol resin (B) is two or less [ 0.5 or more ]. The resin constituent with which the weight ratios of an ionic bond object (C) are below 20 weight sections more than the 0.4 weight sections to the (A)+(B) 100 weight section, and the weight ratio of an inorganic bulking agent (D) is characterized by being below the 2400 weight sections more than 40 weight sections to the (A)+(B) 100 weight section.

[Claim 2] The resin constituent according to claim 1 which is the organic radical in which at least one or more of R1, R2, and R3 of the phosphonium ion of claim 1 pieces contain a univalent ring, and is the organic radical in which at least one or more of R4, R5, and R6 pieces contain a univalent ring.

[Claim 3] The resin constituent according to claim 1 or 2 which is the anion to which said organic anion (a) of claim 1 becomes 1 intramolecular from the carboxylic acid which has at least one carboxyl group.

[Claim 4] The resin constituent according to claim 1, 2, or 3 which is the anion which the anion which consists of a carboxylic acid of said organic anion (a) of claim 3 turns into from aromatic carboxylic acid.

[Claim 5] The resin constituent according to claim 1 or 2 which is the anion which said organic anion (a) of claim 1 turns into from isocyanuric acid.

[Claim 6] The resin constituent according to claim 1 or 2 which is the anion which said organic anion (a) of claim 1 turns into from 1, 2, and 3-benzotriazol.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34834

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J S			
59/68	N K L			
C 0 8 L 63/00	N K T			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-146117

(22) 出願日 平成6年(1994)6月28日

(31) 優先権主張番号 特願平6-102522

(32) 優先日 平6(1994)5月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 本田 博美

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 竹田 敏郎

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 三宅 澄也

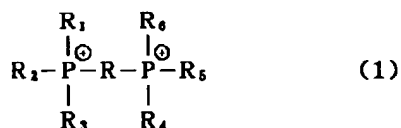
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 1分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(B) 1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するフェノール樹脂、(C) 一般式(1)で示されるホスホニウムイオン、及び

【化1】



(D) 無機充填剤、を含有し、エポキシ樹脂(A)のエポキシ基とフェノール樹脂(B)のフェノール性水酸基の当量比が0.5以上2以下であり、イオン結合体

(C)の重量比が(A)+(B)100重量部に対し、0.4重量部以上20重量部以下であり、無機充填剤

(D)の重量比が(A)+(B)100重量部に対し、40重量部以上2400重量部以下であることを特徴とする樹脂組成物。

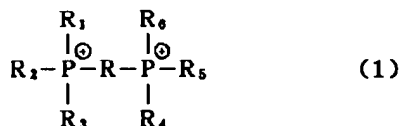
【効果】 本発明による樹脂組成物は硬化性に優れ、か

つ常温における保存性が非常によく、本発明による樹脂組成物を電子、電気部品用材料として用いれば、冷蔵保存、冷蔵輸送が不要になるなど産業へのメリットは大きい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子内に、エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(B) 1分子内に、フェノール性水酸基を2個以上有するフェノール樹脂、(C) 硬化促進剤として、一般式(1)で示されるホスホニウムイオン

## 【化1】



(以下単にホスホニウムイオンと略す。また、式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々1価の芳香環を含む有機基及び1価の脂肪族残基よりなる群より選ばれた置換基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよく、式中のRは2価の芳香環を含む有機基及び2価の脂肪族残基よりなる群より選ばれた置換基を表す)と、イオン対を形成し得る有機アニオン(a)とのイオン結合体(以下単にイオン結合体と略す)、及び(D)無機充填剤、を含有し、エポキシ樹脂(A)のエポキシ基とフェノール樹脂(B)のフェノール性水酸基の当量比が0.5以上2以下であり、イオン結合体(C)の重量比が(A)+(B)100重量部に対し、0.4重量部以上20重量部以下であり、無機充填剤(D)の重量比が(A)+(B)100重量部に対し、40重量部以上2400重量部以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1のホスホニウムイオンのR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>のうち少なくとも1個以上が1価の芳香環を含む有機基であり、かつR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>のうち少なくとも1個以上が1価の芳香環を含む有機基である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1の前記有機アニオン(a)が1分子内にカルボキシル基を少なくとも1個有するカルボン酸よりなるアニオンである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3の前記有機アニオン(a)のカルボン酸よりなるアニオンが芳香族カルボン酸よりなるアニオンである請求項1、2又は3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1の前記有機アニオン(a)がイソシアヌル酸よりなるアニオンである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1の前記有機アニオン(a)が1,2,3-ベンゾトリアゾールよりなるアニオンである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性に優れ、かつ常温における保存性のよい電子、電気部品用樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、IC、LSIなどの半導体素子や電気部品などの封止用材料として、特性やコストのバランスの点から、エポキシ樹脂組成物が一般的に用いられている。

【0003】このようなエポキシ樹脂封止材において、従来用いられている硬化促進剤は、2-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(以下DBUと略す)、トリフェニルホスフィンなどが挙げられるが、これらの硬化促進剤を用いたエポキシ樹脂封止材は常温における保存性が悪く、そのため、常温で保存すると流れ性の低下から、成形時に未充填不良が発生したり、ICチップの金ワイヤーが断線し、導通不良が発生するなどの問題点があった。

【0004】このため現在は、エポキシ樹脂封止材を冷蔵保存する必要がある、冷蔵保存、冷蔵輸送に多大なコストがかかっているのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、硬化性に優れ、かつ常温における保存性のよい電子、電気部品用樹脂組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 1分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(B) 1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するフェノール樹脂、(C) 一般式(1)で示されるホスホニウムイオン

## 【0007】

## 【化1】



【0008】(以下単にホスホニウムイオンと略す。また、式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々1価の芳香環を含む有機基及び1価の脂肪族残基よりなる群より選ばれた置換基を表し、それぞれ同じでも異なってもよく、式中のRは2価の芳香環を含む有機基及び2価の脂肪族残基よりなる群より選ばれた置換基を表す)と、イオン対を形成し得る有機アニオン(a)とのイオン結合体(以下単にイオン結合体と略す)、及び(D)無機充填剤、を含有し、エポキシ樹脂(A)のエポキシ基とフェノール樹脂(B)のフェノール性水酸基の当量比が0.5以上2以下であり、イオン結合体(C)の重量比が(A)+(B)100重量部に対し、0.4重量部以上20重量部以下であり、無機充填剤(D)の重量比が(A)+(B)100重量部に対し、40重量部以上2400重量部以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

3

【0009】ここで上記エポキシ樹脂(A)の具体例としてはオルソクレゾールノボラックエポキシ、フェノールノボラックエポキシ、ビスフェノールA型エポキシ、ビフェニル型エポキシなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。更にフェノール樹脂(B)としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどが例示できる。この(A)、(B)において、エポキシ基のフェノール性水酸基に対する当量比は0.5以上2以下が好ましく、この範囲外ではガラス転移温度の低下、硬化性の低下などの問題が発生する。

【0010】硬化促進剤であるホスホニウムイオンと有機アニオン(a)とのイオン結合体(C)は1分子中の2個のホスホニウムイオンと有機アニオン(a)が少なくとも1個のイオン対を各々形成すればよい。また、一般式(1)で示されるホスホニウムイオンの置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の例として、フェニル、トリル、エチルフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、ベンジル基などの芳香環を含む有機基や、エチル、ブチル基などのアルキル基が例示できるが、硬化性の面ではR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>のうち少なくとも1個以上が1価の芳香環を含む有機基であり、かつR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>のうち少なくとも1個以上が1価の芳香環を含む有機基により構成されている方が優れており、より好ましい。また、置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>はそれぞれ同じであっても異なってもよく、さらに特定の置換基の位置など何ら限定されるものではない。

【0011】有機アニオン(a)の具体的な例としては、酢酸、トリフルオロ酢酸などの脂肪族カルボン酸、安息香酸、安息香酸の芳香核に官能基を有するものやフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの多官能芳香族カルボン酸、ポリアクリル酸などの各種高分子化したカルボン酸アニオン、イソシアムル酸、1,2,3-ベンゾトリアゾールアニオンなどが例示でき、中でも芳香族カルボン酸類、イソシアムル酸及び1,2,3-ベンゾトリアゾールアニオンが樹脂組成物の硬化性や電気特性の面でより好ましい。

【0012】更に、この硬化促進剤(C)の添加量はエポキシ樹脂(A)及びフェノール樹脂(B)の総重量100重量部に対し、0.4重量部以上20重量部以下が好ましい。0.4重量部より少ないと硬化性の低下を生じ、20重量部より多いと硬化が速すぎて成形時に未充填不良などの問題が生ずる。

4

\*【0013】本発明に用いられる無機充填剤(D)はアルミナ、溶融シリカ、結晶シリカ、クレー、タルクなどが例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。この無機充填剤(D)の添加量は、樹脂成分(A)、(B)の総重量100重量部に対し、40重量部以上2400重量部以下が好ましく、40重量部より少ないと成形材料にした場合、強度の低下を招くなどの問題が生じ、2400重量部より多いと流動性が低下し、成形時に未充填不良などの問題が生ずる。

10 【0014】本発明で用いられる樹脂成分(A)、(B)、硬化促進剤(C)及び無機充填剤(D)以外にも、特性の低下を伴わない限りにおいて、離型剤、着色剤、酸化防止剤、カップリング剤などの各種添加剤を配合できることは言うまでもない。

【0015】

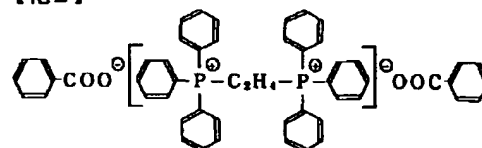
【作用】本発明に用いられるホスホニウムイオンと有機アニオン(a)とのイオン結合体(C)は1分子中に2個のホスホニウムイオンと有機アニオン(a)が少なくとも1個のイオン対を各々形成したものであるが、この硬化促進剤(C)は常温においてはホスホニウムイオンと有機アニオン(a)とのイオン結合体が安定に存在しており、ホスホニウムイオンの触媒作用を抑制し、高温にさらされる成形時にはこのイオン結合体がすみやかに解離し、ホスホニウムイオンが活性化し、硬化を促進する作用を有するものである。この硬化促進剤(C)はエポキシ樹脂(A)、フェノール樹脂(B)の総重量100重量部に対し、0.4重量部以上20重量部以下が好ましく、0.4重量部より少ないと硬化性の低下を生じ、20重量部より多いと硬化が速すぎて成形時に流動性の低下により、未充填不良などの問題が生ずる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、実施例及び比較例で用いた触媒、

【0017】

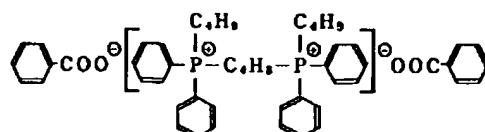
【化2】



1,2-ビス(トリフェニルホスホニウム)エタン-安息香酸塩  
(以下、TPPE-BAと略す)

【0018】

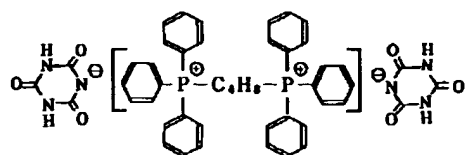
【化3】



1,2-ビス(ブチルジフェニルホスホニウム)ブタン-安息香酸塩  
(以下、BDPB-BAと略す)

【0019】

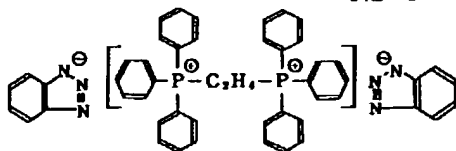
※50※【化4】



1,2-ビス(トリフェニルホスホニウム)ブタン-1,2-ジチオラート塩  
(以下、TPPB-ICAと略す)

【0020】

\* \* 【化5】



1,2-ビス(トリフェニルホスホニウム)エタン-1,2-ジチオラート塩  
(以下、TPPE-BZと略す)

は常法に従い作成した。

【0021】(実施例1) 軟化点が65℃でエポキシ当量210のオルソクレゾールノボラックエポキシ(日本化薬(株)製EOCN-1025-65)67部(以下重量部をすべて部と略す)、軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック(住友デュレズ(株)製PR-51470)33部、硬化促進剤としてTPPE-BA2.3部、溶融シリカ300部、カルナバワックス2部を配合し、熱ロールで90℃8分間混練して成形材料を得た。この成形材料のトランスファー成形による175℃のスパイラルフローは76cm、175℃キュラストメータにおける90秒後のトルクは71kgf-cmであった。なお、スパイラルフローは流動性のパラメーターであり、値の大きい方が流れ性がよい。またキュラストメータにおけるトルクは硬化性のパラメーターであり、値の大きい方が硬化性がよい。

【0022】次にこの材料の25℃、6ヶ月間保存後のスパイラルフローを測定した。その結果、スパイラルフローは72cmであり、フロー残存率(25℃6ヶ月間保存後フロー/初期フロー×100(%))は95%であった。

【0023】(実施例2) 実施例1の硬化促進剤TPPE-BA2.3部に替えて、硬化促進剤にBDPB-BA2.4部使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイラルフローは68cm、90秒後のトルクは70kgf-cmであった。また、25℃6ヶ月間保存後のスパイラルフローは63cmで、フロー残存率は93%であった。

【0024】(実施例3) 実施例1の硬化促進剤TPPE-BA2.3部に替えて、硬化促進剤にTPPB-ICA2.4部使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイラルフローは70cm、90秒後のトルクは72kgf-cmであった。また、25℃6ヶ月間保存後のスパイラルフローは69cmで、フロー残存率は98%であった。

【0025】(実施例4) 実施例1の硬化促進剤TPPE-BA2.3部に替えて、硬化促進剤にTPPE- ※50

※BZ 2.1部使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイラルフローは75cm、90秒後のトルクは75kgf-cmであった。また、25℃6ヶ月間保存後のスパイラルフローは72cmで、フロー残存率は96%であった。

【0026】(実施例5) ビフェニル型エポキシ(油化シェルエポキシ(株)製YX-4000H)67部、軟化点が95℃で水酸基当量103のフェノールノボラック(住友デュレズ(株)製PR-51714)33部、硬化促進剤としてTPPE-BA4.6部、溶融シリカ2300部を使用する以外は実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイラルフローは50cm、90秒後のトルクは58kgf-cmであった。また、25℃6ヶ月間保存後のスパイラルフローは45cmで、フロー残存率は90%であった。

【0027】(比較例1) 実施例1の硬化促進剤TPPE-BA2.3部に替えて、硬化促進剤にトリフェニルホスフィン(以下TPPと略す)0.8部を使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイラルフローは70cm、90秒後のトルクは74kgf-cmであった。また、25℃6ヶ月間保存後のスパイラルフローは48cmで、フロー残存率は69%であった。

【0028】(比較例2) 実施例1のフェノールノボラック33部、硬化促進剤TPPE-BA2.3部に替えて、フェノールノボラック31.1部、硬化促進剤にDBU30%含有フェノールノボラック2.7部(サンアプロ(株)製SA841)使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイラルフローは73cm、90秒後のトルクは70kgf-cmであった。また、25℃6ヶ月間保存後のスパイラルフローは49cmで、フロー残存率は67%であった。

【0029】(比較例3) 実施例1のオルソクレゾールノボラックエポキシ67部、フェノールノボラック33部に替えて、オルソクレゾールノボラックエポキシ30部、フェノールノボラック70部使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。この材料のスパイ

ラルフローを測定しようとしたが、硬化不良で測定不能であった。

【0030】(比較例4)実施例1の硬化促進剤TPPE-BA 2.3部に替えて、硬化促進剤にTPPE-BAを30部使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。硬化が速すぎ成形不能であった。

【0031】(比較例5)実施例1の溶融シリカ300\*

\*部に替えて、溶融シリカを2500部使用する以外はすべて実施例1と同様の操作で材料化した。流動性がほとんどなく成形不能であった。

【0032】実施例1～5、比較例1～5の結果をまとめて表1に示す。

【0033】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
硬化促進剤種	TPPE-BA	BDPB-BA	TPPB-ICA	TPPE-BZ	TPPB-BA	TPP	DBU(B1)	TPPE-BA	TPPE-BA	TPPE-BA
硬化促進剤添加量 (部)	2.3	2.4	2.4	2.1	4.6	0.8	2.7	2.8	30	2.3
クレゾールノボラックエポキシ (部)	67	67	67	67	-	67	67	30	67	67
ビフェニル型エポキシ (部)	-	-	-	-	67	-	-	-	-	-
フェノールノボラック(PB-51470) (部)	33	33	33	33	-	33	31.1	70	33	33
フェノールノボラック(PB-51714) (部)	-	-	-	-	33	-	-	-	-	-
溶融シリカ (部)	300	300	300	300	2300	300	300	300	300	2500
スパイラルフロー (cm)	76	68	70	75	50	70	73	測	測	測
175℃、10分間の硬化収縮率 (kgf-cm)	71	70	72	75	58	74	70	定	定	定
25℃6ヶ月後スパイラルフロー (cm)	72	63	69	72	45	48	49	不	不	不
フロー残存率 (%)	95	93	98	96	90	68	67	能	能	能

(注1) DBU30%含有フェノールノボラック(サンアプロ(株)製SA841)

【0034】

【発明の効果】本発明による樹脂組成物は硬化性に優れ、かつ常温における保存性が非常によく、本発明によ

※る樹脂組成物を電子、電気部品用材料として用いれば、冷蔵保存、冷蔵輸送が不要になるなど産業へのメリットは大きい。